

УДК 621.184

В.В. Миненков, А.В. Зимин, М.Г. Хмельнюк

Одесская национальная академия пищевых технологий, ул. Дворянская, 1/3, г. Одесса, 65026

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ БИНАРНОГО ЛЬДА

В этой статье рассматриваются различные аспекты влияния примесей, содержащихся в суспензии бинарного льда, на процессы его получения и применения. В работе описаны основные и сопутствующие процессы образования и аккумуляции бинарной смеси. Дана классификация примесей, используемых в процессах получения и применения бинарного льда. Рассмотрены различные депрессанты, приведены примеры их влияния на свойства бинарного льда. Показаны современные способы повышения эффективности применения бинарной смеси с помощью специальных присадок, препятствующих росту ледяных кристаллов и намораживанию льда на теплообменной поверхности.

Ключевые слова: бинарный лед, примесь, депрессант, присадка, хладоноситель, агломерация.

В.В. Міненко, О.В. Зімін, М.Г. Хмельнюк

Одеська національна академія харчових технологій, вул. Дворянська, 1/3, м. Одеса, 65026

ВПЛИВ ДОМІШОК НА ПРОЦЕСИ ОТРИМАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ БІНАРНОГО ЛЬОДУ

У цій статті розглядаються різні аспекти впливу домішок, що містяться в суспензії бинарного льоду, на процеси його отримання і застосування. У роботі описані основні і супутні процеси утворення і акумуляції бинарної суміші. Дана класифікація домішок, що використовуються в процесах отримання і застосування бинарного льоду. Розглянуті різні депресанти, наведені приклади їх впливу на властивості бинарного льоду. Показані сучасні способи підвищення ефективності застосування бинарної суміші за допомогою спеціальних присадок, що перешкоджають зростанню крижаних кристалів і наморожуванню льоду на теплообмінній поверхні.

Ключові слова: бинарний лід – домішка – депресант – присадка – холодоносій – агломерація.

V.V. Minenkov, A.V. Zimin, M.G. Khmelniuk

Odessa national academy of food technologies, 1/3 Dvoryanskaya str., Odessa, 65026

INFLUENCE OF IMPURITIES ON ICE SLURRY PRODUCING AND APPLYING PROCESSES

This article discusses various aspects of the influence of impurities contained in the suspension of ice slurry on the processes of its production and use. The paper describes the main and associated processes of formation and accumulation of a binary mixture. The classification of the impurities that are used in the processes of making and using ice slurry. Various depressants and examples of their effect on the properties of ice slurry are considered. It is shown the modern ways of improving the application of a binary mixture with special additives that prevent the growth of ice crystals on ice and on the heat transfer surface.

Keywords: ice slurry – impurity – depressant – additive – coolant – agglomeration.

І. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все больший интерес вызывает применение систем с использованием промежуточного хладоносителя. Такой спрос обусловлен существующими экологическими пробле-

мами и возникающими с ними вопросами, связанными с применением фреонов и аммиака. Основные причины перехода на систему с промежуточным хладоносителем – это технологические требования при охлаждении либо необходимость снижения суммарной емкости системы по агенту. Для

конкурентоспособности с системами с непосредственным кипением хладагента, такие системы должны соответствовать экологическим, экономическим и эксплуатационным требованиям.

В последние несколько лет среди актуальных промежуточных хладоносителей, особый интерес вызывает использование двухфазного хладоносителя, который называют бинарный лед или ice slurry. Бинарный лед (далее б.л.) – это суспензия водного раствора с кристаллами льда. Размеры кристаллов льда обычно не превышают 500 мкм. Массовая доля льда в смеси может варьироваться, в зависимости от области его использования. Применение б.л. позволяет в ряде случаев в несколько раз увеличить энергетические показатели, тем самым снизив капитальные и эксплуатационные затраты, по сравнению с применением установок, использующих однофазные промежуточные хладоносители. Б.л. может быть эффективно использован в различных сферах холодильной техники, таких как: пищевая промышленность, системы комфортного кондиционирования, кондиционирование на шахтах, холодильный транспорт, строительство, медицина и т.д. [1].

Бинарный лед обладает рядом преимуществ и недостатков. Среди положительных сторон можно выделить: экологическую чистоту, высокую удельную энергетическую эффективность, постоянную температуру рабочей среды, повышенную аккумулирующую способность. Основные недостатки – это повышенная энергозатратность получения хладоносителя, а также дополнительные требования, возникающие при транспортировке к потребителю и аккумуляции б.л.

Для получения б.л. разработаны различные типы льдогенераторов, в основу работы которых положены следующие принципы:

1. Предотвращение налипания льда на поверхности льдогенератора с помощью использования специальных покрытий.
2. Непрерывное удаление льда с теплопередающих поверхностей при помощи шнеков, скребков, фрез, щеток.

3. Циклическое удаление нарастающего льда при подводе теплоты с последующего его обработкой льдодробильными устройствами.
4. Использование эффекта переохлаждения воды, с последующей кристаллизацией во всем объеме сосуда с инициацией образования первичных ядер с помощью ультразвука либо механического шока.
5. Применение систем, в которых несмешивающийся хладагент испаряется в подаваемом двухфазном растворе (гидрофобные системы).
6. Использование состояния вещества около тройной точки (вакуумные льдогенераторы).

Как правило, б.л. получают из воды, содержащей определенную долю растворимых и/или твердых примесей. Влияние примесей неоднозначно, как при получении б.л., так и при его аккумуляции и применении. Тип и концентрация примесей в растворе подбираются в зависимости от технической схемы «получение-аккумуляция-применение» и, поэтому, в большинстве случаев требуется дополнительное изучение характера влияния присадки на энергетические, экологические и эксплуатационные характеристики хладоносителя.

II. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИНАРНОГО ЛЬДА.

Получение кристаллов льда. Три основных этапа кристаллизации присутствуют во всех типах генераторов б.л., а именно: перенасыщение раствора, образования ядра и рост ледяных кристаллов. После этих трех этапов ледяные кристаллы могут подвергнуться другим процессам, таким как истощение, агломерация и созревание. Эти последние три процесса не обязательно происходят при получении и аккумуляции б.л., но могут использоваться, чтобы получить необходимые свойства кристаллов льда, к примеру, их размер и форму [2].

Основные этапы кристаллизации

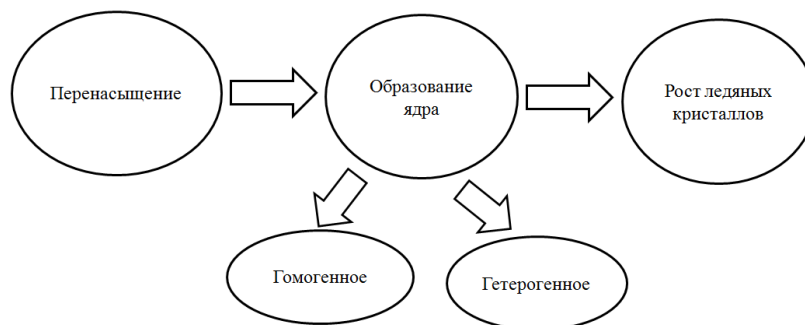


Рисунок 1 – Основные этапы кристаллизации.

Перенасыщение. Кристаллизация происходит при наличии достаточной движущей силы, поэтому требуется перенасыщение подаваемого раствора б.л. Это состояние, когда раствор не находится в равновесии и есть различие в химическом потенциале между фазой раствора и твердой кристаллической фазой.

Например, для получения б.л., создается раствор, перенасыщенный водой. После того, как первичные ядра кристаллов льда сформировались, перенасыщенность раствора уменьшается. Ледяные кристаллы формируются, пока разница в химическом потенциале не уменьшится до состояния насыщения.

Разница в химическом потенциале создается движущей силой давления или температуры. Перенасыщение может быть получено переохлаждением раствора при равновесной температуре или меняющейся равновесной температуре при изменении давления. Для б.л. это означает, что раствор должен быть смещен к тройной точке, где вода частично испарится, чтобы создать разницу в химическом потенциале, требуемую для кристаллизации. Оба метода - переохлаждение и изменение давления - могут быть применены в том или ином генераторе б.л. Темп последующих шагов кристаллизации, образование и рост ядра, определяется уровнем перенасыщения раствора.

Образование ядра. Первичные ядра могут быть сформированы в перенасыщенном растворе, когда молекулы вместе образуют устойчивые группы. Это может случиться или гомогенно или

гетерогенно [3]. В гомогенном образовании ядра, новая фаза формируется в чистой жидкости от статистических колебаний групп молекул. Для воды это случается только при низких температурах (ниже - 40 °С). Этот тип образования ядра нестандартен при применении, поскольку, намного более вероятно, произойдет гетерогенное образование ядра. При гетерогенном первичном образовании ядра присутствует другая поверхность с объектами, типа частиц или стенок аппарата, которые способствуют формированию первичных ядер. Поверхности других материалов помогают также ориентированным молекулам формировать кристаллическую решетку.

Вторичное образование ядра происходит, если новые ядра сформированы из существующих ледяных кристаллов. Это может являться результатом какого-либо процесса, например истощения – процесса разрушения кристалла.

Рост. При кристаллическом росте ядра превращаются в кристаллы дополнением молекул из перенасыщенного раствора. Этот процесс состоит из трех этапов: массовая передача диффузией молекул из объема раствора через граничный слой вокруг ядра, объединение молекул в поверхность и одновременная теплопередача от кристалла к объему раствора, теплоты, необходимой для фазового перехода. В зависимости от типа льдогенератора и используемого раствора, любой из трех этапов может ограничивать темп роста кристаллов льда.

Сопутствующие процессы



Рисунок 2 – Процессы, сопутствующие образованию кристаллов льда.

Сопутствующие процессы кристаллизации.

Истощение. Если кристалл подвергнут стрессу, часть кристалла может сломаться, что называется истощением. Стрессы могут быть вызваны жидким сдвигом в процессе смешивания или столкновениями с другими твердыми частицами, типа других кристаллов, стен, элементами мешалки и циркуляционными насосами. Кристаллические фрагменты формируют вторичные ядра.

Истощение происходит под влиянием нескольких факторов. При разрушении кристаллов с грубой поверхностью появится больше фрагмен-

тов, чем при разрушении кристаллов с гладкой поверхностью, особенно при условиях с интенсивным жидким сдвигом. Кристаллы с острыми краями более восприимчивы к истощению, чем кристаллы с гладкими краями. Наконец, маленькие кристаллы менее подвержены процессу истощения.

В некоторых типах льдогенераторов истощение служит для уменьшения размера ледяных кристаллов. В генераторах б.л. с низкой вероятностью сдвига, или в генераторах с льдосортировочными дефростными циклами, для ломки кристал-

лов льда могут быть применены дробящие механизмы.

Агломерация. Агломерация – процесс, в котором кристаллы сталкиваются и прилипают друг к другу, и, в конечном счете, формируют большой кристалл и общее скопление. Степень накопления уменьшается с увеличивающейся интенсивностью перемешивания. Темпы накопления выше для растворов с более высокой перенасыщенностью.

Агломерация – побочный эффект, который может произойти в льдогенераторах в процессе производства бинарного льда и не используется, чтобы управлять размерами ледяных кристаллов.

Созревание. Распределение размера кристаллов, рассеянных в насыщенном растворе, может измениться из-за созревания. Созревание – эффект различия в растворимости между маленькими и большими кристаллами. Меньшие кристаллы имеют тенденцию распадаться, и тогда получающийся раствор основан на больших кристаллах. При этом твердая фаза в насыщенном растворе стремится к минимальной полной поверхностной свободной энергии.

Созревание происходит при очень низкой перенасыщенности и в фактически изотермических системах, изменяя распределение размеров кристаллов в течение длительного времени. Данный процесс является существенным в системах аккумуляции б.л. В генераторах бинарного льда эффект созревания может быть незначителен.

Ограничения тепло- и массопередачи при льдоформировании.

При производстве бинарного льда важны два аспекта:

- для циркуляции в трубах и каналах необходимы округленные и достаточно мелкие ледяные кристаллы;
- для интенсификации темпа производства бинарного льда необходимо обеспечение высокого уровня теплопередачи.

В процессе льдообразования, теплопередающие характеристики ограничены быстрым нарастанием льда на охлаждающей стенке и низ-

кой теплопроводностью льда. Для восстановления интенсивности теплопередачи может потребоваться цикл удаления льда в холодильной системе. Если это размораживающий цикл, эффективность всей системы охлаждения уменьшится от притока ненужной теплоты. Если же будет выбрано механическое удаление, то увеличатся инвестиционные и эксплуатационные затраты. Поэтому требуется предотвращать нарастание ледяных слоев на поверхностях теплообменника.

III. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СВОЙСТВА БИНАРНОГО ЛЬДА.

Примеси делятся на растворимые и нерастворимые. Растворимые вещества, такие как соли, спирты и гликоли, называют депрессантами, так как они понижают температуру кристаллизации раствора. Твердые примеси – это нерастворимые частицы, их называют присадками. Присадки и депрессанты оказывают различное воздействие на процессы получения и применение бинарного льда. Снижение температуры кристаллизации позволяет использовать хладоноситель при рабочих температурах до минус 30 °С, увеличивая при этом, безусловно, энергозатраты на его получение. В некоторых случаях примеси добавляют в незначительных количествах, до 10%, для интенсификации процесса первоначальной кристаллизации и улучшения свойств бинарного раствора. Кроме того, добавление присадок в смесь повышает ее вязкость.

Бинарный лед получают из естественного раствора – морской воды, или из пресной с добавлением этиленгликоля, пропиленгликоля, хлорида натрия, хлорида кальция, этанола и других веществ. Концентрация и вид депрессанта в смеси влияет на теплофизические свойства получаемого бинарного льда.

Все примеси, используемые в процессе получения, применения и хранения бинарного льда можно разделить на две категории (рисунок 3):

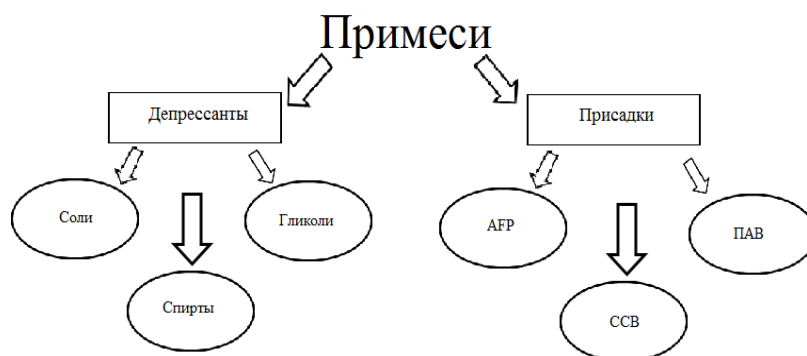


Рисунок 3 – Классификация примесей, где АФР – антифриз протеины, ССВ – связующие силановые вещества, ПАВ – поверхностно-активные вещества.

Влияние депрессанта на концентрацию льда. Как уже было сказано, концентрация и используемый депрессант оказывают непосредственный эффект на свойства получаемого бинарного льда. Отдельное внимание уделяется вопросу концентрации льда во всей льдожидкостной смеси [4].

В мировой литературе термин льдосодержания в общей массе смеси получил название ice packing factor (IPF) или ice fraction. Проведено множество различных исследований по изучению и получению данных о влиянии тех или иных депрессантов на IPF. Далее представлена диаграмма фазовых изменений водного раствора депрессанта (рисунок 4):

Стоит отметить, что для определения IPF существует два основных метода:

- прямой (с использованием калориметра);
- не прямой (основанный на изменении плотности ледяной суспензии).

Исходя из рис. 4 состояние i характеризует начало появления кристаллов льда в смеси, соответственно IPF в этом регионе может быть вычислен по формуле 1:

$$i = \frac{m_{\text{льда}}}{m_{\text{общ}}} \quad (1)$$

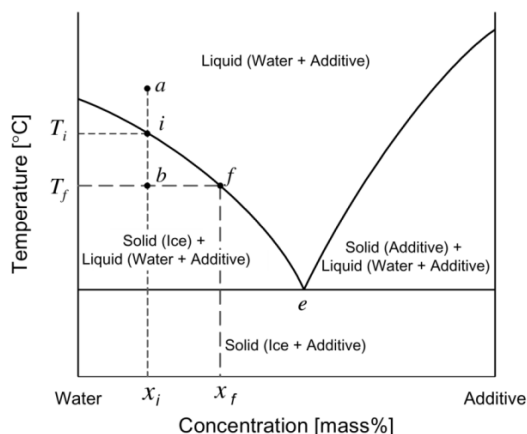


Рисунок 4 – Диаграмма фазовых изменений, где a – начало состояние раствора; i – начало замерзания; b – конечное состояние раствора; f – состояние раствора при кристаллизации воды; e – точка эвтектики.

В начальном состоянии a с точкой начала замерзания i , концентрация x_i может быть найдена по формуле:

$$x_i = \frac{m_{\text{дспр}}}{m_{\text{общ}}} \quad (2)$$

В конечном состоянии b концентрация x_f раствора f выражается:

$$x_f = \frac{m_{\text{дспр}}}{m_{\text{общ}} - m_{\text{льда}}} \quad (3)$$

Из приведенных выше уравнений, отношение IPF и концентрации может быть выражено следующим уравнением:

$$i = 1 - \frac{x_i}{x_f} \quad (4)$$

Использование нетрадиционных веществ в качестве депрессантов.

Для получения бинарного льда, кроме традиционных, широких в своем применении растворов, могут быть использованы парафиновые и водомасляные эмульсии.

Из последних бинарный лед получают с помощью метода переохлаждения, посредством воздействия на эмульсию постоянного или переменного электрического тока.

Относительно парафиновых эмульсий – то это многофункциональная жидкость, состоящая из воды и растворенном в ней парафине. Такая эмульсия может хранить или переносить большое количество тепловой энергии, за счет скрытой теплоты фазового перехода парафина. Исследовано, что такая эмульсия хорошо подходит в качестве использования ее как хладоносителя.

Влияние присадок на процесс льдообразования в бинарной смеси.

В последнее время, для повышения эффективности регулирования роста кристаллов льда в воде или растворе и препятствования «налипания» его на теплообменной поверхности, стали применяться различные присадки. Присадки – это, в основном, мелкодисперсные твердые вещества, они могут служить центрами кристаллизации в процессе льдообразования. Их применение также позволяет регулировать массовую концентрацию льда в смеси. Присадки могут добавляться в процессе получения бинарного льда или в уже готовую смесь. В зависимости от способа образования кристаллов, при изготовлении бинарной смеси – поверхностный или объемный – применяются те или иные присадки, которые вносят свой положительный или отрицательный эффект. В качестве таких веществ могут быть использованы различные антифриз протеины (anti-freeze proteins – AFP), связующие силановые вещества (кремневодороды), некоторые неионные и анионные поверхностно-активные вещества (полиэтилен-сорбитан-диолеат и полиэтилен-алкилэфир-фосфат), а также этиловый и поливиниловый спирты [6].

Использование антифриз протеинов в качестве присадок, препятствующих росту ледяных кристаллов. Около 30 лет назад, при изучении рыб, насекомых и растений, живущих в холодных регионах, были открыты антифриз протеины (AFP) и антифриз гликопротеины (AFGP). Было обнаружено, что эти белки, являются хорошей защитой от замерзания, и препятствуют росту кристаллов льда, даже при концентрации, меньшей, чем 1% от общей массы.

Молекулы AFP адсорбируются на поверхности льда, создавая на ней «неровности», тем самым замедляя рост ледяных кристаллов (рисунок 5).

Такое «искривление» поверхности вызывает понижение локальной температуры замерзания, в области роста кристалла, которое обратно пропорционально радиусу «искривления». Таким образом, происходит замедление развития кристалла льда, с увеличением «выступа». Однако стоит отметить, что механизм адсорбции протеина вызы-

вает много споров, а факторы, воздействующие на процесс адсорбции протеина, требуют дополнительных экспериментальных исследований.

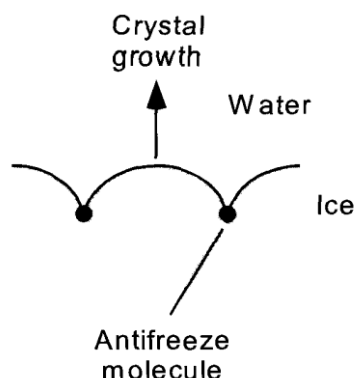


Рисунок 5 – Воздействие AFP на кристалл льда.

Проведенные работы в области применения AFP и AFGP показали, что они препятствуют агрегации кристаллов льда, и позволяют свободно течь смеси по трубам, даже если их концентрация составляет 6 мг/мл. Также в ходе экспериментов было обнаружено, что потери давления бинарного льда, обработанного антифриз протеином, лишь в несколько раз выше, чем у воды, что, безусловно, увеличивает привлекательность его применения в качестве хладоносителя.

Значимым недостатком AFP является его высокая стоимость, при применении его на практике. Таким образом, это вызывает необходимость в проведении поисков по замене антифриз протеина. При таких исследованиях, важно понимать существенные механизмы в процессе адсорбции, а свойства добавок-заменителей AFP должны быть эквивалентны им. Их молекулы должны почти постоянно адсорбироваться на поверхности кристаллов льда, при этом не десорбируясь в самом растворе-депрессанте. Для облегчения поиска таких присадок-заменителей, необходимо проведение дальнейших исследований по изучению механизмов адсорбции антифриз протеинов.

Связующие силановые вещества и поливиниловые спирты. В силу своей высокой стоимости AFP не используются в широком применении. Таким образом, разрабатываются дешевые присадки, которые смогут прийти им на замену. В качестве таких применяются некоторые искусственные примеси, которые также должны эффективно препятствовать агрегации льда, при небольшой концентрации. Учеными было исследовано применение связующих силановых веществ и поливиниловых спиртов. В ходе изучения поверхности льда, было обнаружено появление канавок, созданных связующими силановыми веществами и поливиниловым спиртом, с интервалов в несколько сотен нанометров. Это позволяет сделать предположение, что молекулы таких добавок могут быть адсорбированы на поверхности льда, также

как и в случае с добавлением AFP, препятствуя, таким образом, росту кристаллов льда между узлами адсорбции. Также возможно применение некоторых связующих силановых веществ для бинарного льда, произведенного на основе водомасляной смеси, с использованием незначительного количества этой присадки, для эффективной борьбы с агрегацией кристаллов льда.

Использование поверхностно-активных веществ. Некоторые поверхностно-активные вещества также являются достаточно эффективными в «измельчении» кристаллов льда в воде, при низких концентрациях.

Способность препятствования росту ледяных кристаллов присутствует у неионных и анионных поверхностно-активных веществ, названных полиэтилен-сорбитан-диолеат и полиэтилен-алкилэфир-фосфат. На рисунке 6 показано влияние концентрации полиэтилен-сорбитан-диолеата на «измельчение» ледяных частиц при различных значениях IPF:

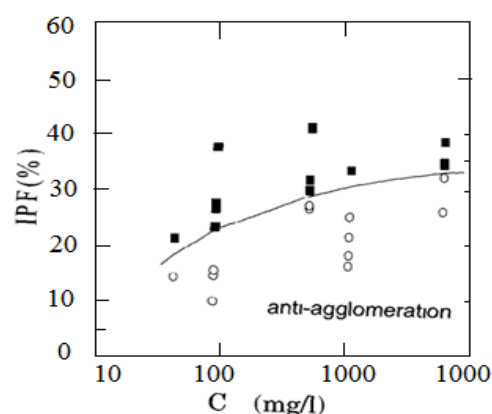


Рисунок 6 – Влияние ПАВ на размеры кристаллов льда при различных значениях IPF, где
○ – случаи без роста ледяных частиц;
■ – случаи, где наблюдается рост ледяных частиц.

Из рисунка видно, что при льдосодержании в 30% и концентрации ПАВ в 1000 ч/м, не будет происходить развитие кристаллов льда. Также возможно применение и других поверхностно-активных веществ, которые будут столь же эффективны, даже при концентрациях ниже 1000 ч/м.

До сих пор не выяснено до конца являются ли поверхностно-активные вещества схожими по своей функции с AFP и связующими силановыми веществами, но по сравнению с другими добавками ПАВ отлично растворяются в воде. Кроме того, ведется ряд исследований по изучению свойств текучести бинарного льда совместно с такими добавками.

Все перечисленные выше добавки являются весьма эффективными. Обычно их концентрация лежит в пределах от 1% до 10%, но стоит обратить внимание, что чем выше концентрация присадки в

смеси, тем сильнее это влияет на равновесную температуру кристаллизации, что ведет к снижению энергоэффективности всего генератора бинарного льда.

IV. ВЫВОДЫ

С каждым днем применение бинарного льда находит все больше поклонников среди специалистов в холодильной технике. Неоспоримые преимущества этого двухфазного хладоносителя позволяют использовать его в широком спектре различных сфер применения.

В статье рассматриваются различные примеси, используемые в процессах получения, применения и аккумуляции б.л., которые оказывают непосредственное воздействие на его свойства и эксплуатационные характеристики. Также рассмотрены физические основы процессов происходящих при использовании б.л. Влияние депрессантов и присадок в бинарной смеси на процессы получения и применения бинарного льда изучено недостаточно. Большинство разработанных математических моделей, описывающих процессы, происходящие в генераторах б.л., либо вообще не учитывают влияние примесей, либо используют корреляцию, основанную на экспериментальных данных. Необходимо проводить дополнительные теоретические и экспериментальные исследования, которые будут способствовать повышению эффективности присадок и снижению затрат при производстве и применении бинарного льда.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Peter W. Egolf, Michael Kauffeld.** From physical properties of ice slurries to industrial ice slurry applications // *International Journal of Refrigeration* 28 (2005), Elsevier ltd, The UK, pp. 4-12.
2. **E. Stamatiou, J. W. Meewisse, M. Kawaji.** Ice slurry generation involving moving parts // *International Journal of Refrigeration* 28 (2005), Elsevier ltd, The UK, pp. 60-72.

International Journal of Refrigeration 28 (2005), Elsevier ltd, The UK, pp. 60-72.

3. **Плотников В.Т.** Разделительные вымораживающие установки / В.Т. Плотников, В.Н. Филаткин. М.: Агропромиздат, 1987. — 352 с.
4. **Jong Hyeon Peck, Chaedong Kang, Hiki Hong.** Measurement of ice packing factor of aqueous solution with ice slurry using refractive index // *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration* Vol. 18, No. 2 (2010), World Scientific Publishing Company, pp. 149-155.
5. **Hideo Inaba, Takaaki Inada, Akihiko Horibe, Hiroshi Suzuki, Hiromoto Usui.** Preventing agglomeration and growth of ice particles in water with suitable additives // *International Journal of Refrigeration* 28 (2005), Elsevier ltd, The UK, pp. 20-26.

REFERENCES

1. **Peter W. Egolf, Michael Kauffeld.** From physical properties of ice slurries to industrial ice slurry applications // *International Journal of Refrigeration* 28 (2005), Elsevier ltd, The UK, pp. 4-12.
2. **E. Stamatiou, J. W. Meewisse, M. Kawaji.** Ice slurry generation involving moving parts // *International Journal of Refrigeration* 28 (2005), Elsevier ltd, The UK, pp. 60-72.
3. **Plotnikov V.** Separate freeze installations / V. Plotnikov, V. Filatkin // Moscow, 1987. — 352 p.
4. **Jong Hyeon Peck, Chaedong Kang, Hiki Hong.** Measurement of ice packing factor of aqueous solution with ice slurry using refractive index // *International Journal of Air-Conditioning and Refrigeration* Vol. 18, No. 2 (2010), World Scientific Publishing Company, pp. 149-155.
5. **Hideo Inaba, Takaaki Inada, Akihiko Horibe, Hiroshi Suzuki, Hiromoto Usui.** Preventing agglomeration and growth of ice particles in water with suitable additives // *International Journal of Refrigeration* 28 (2005), Elsevier ltd, The UK, pp. 20-26.

Получена в редакции 01.08.2013, принята к печати 04.09.2013